

10/510168
PCT/JP03/03679

Rec'd PCT/PTO

04 OCT 2004 #2
26.03.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 4月 5日

REC'D 23 MAY 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-103745

WIPO

PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-103745]

出 願 人

Applicant(s):

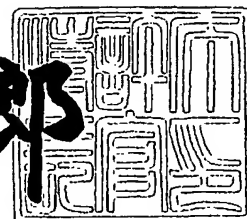
出光石油化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033840

Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 IDS1407A

【提出日】 平成14年 4月 5日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08G 75/02

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 小山 義成

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086759

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0200132

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの精製方法及びその精製装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアリーレンスルフィドを洗浄液で洗浄し、

前記ポリアリーレンスルフィドを含むポリマー相と、前記洗浄液を含む溶液相とに分離し、

前記ポリマー相の粘度又は前記ポリマー相と前記溶液相との密度差を測定して、前記ポリマー相の液面を検出し、

前記ポリマー相を取り出す、

ことを含むポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【請求項 2】 前記ポリマー相の粘度を、振動式プロセス粘度計で測定する請求項 1 に記載のポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【請求項 3】 前記ポリマー相と前記溶液相との密度差を、リモートシール形差圧発信器で測定する請求項 1 に記載のポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【請求項 4】 前記振動式プロセス粘度計又はリモートシール形差圧発信器の接液部の材質が、耐食性材質である請求項 2 又は 3 に記載のポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【請求項 5】 前記耐食性材質が、ステンレススチール、ハステロイ合金、Ti 又は Ti 合金である請求項 4 に記載のポリアリーレンスルフィドの精製方法。

【請求項 6】 ポリアリーレンスルフィドを洗浄液で洗浄した後に、前記ポリアリーレンスルフィドを含むポリマー相と、前記洗浄液を含む溶液相とに分離する分離槽と、

前記分離槽に設けられた、前記ポリマー相の粘度又は前記ポリマー相と前記溶液相との密度差を測定して、前記ポリマー相の液面を検出する液面検出器とを具備するポリアリーレンスルフィド精製装置。

【請求項 7】 アルカリ金属硫化物とハロゲン化芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを製造し、

前記ポリアリーレンスルフィドを洗浄液で洗浄し、

前記ポリアリーレンスルフィドを含むポリマー相と、前記洗浄液を含む溶液相とに分離し、

前記ポリマー相の粘度又は前記ポリマー相と前記溶液相との密度差を測定して、前記ポリマー相の液面を検出し、

前記ポリマー相を取り出す、

ことを含むポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項 8】 ポリアリーレンスルフィドを含む第 1 の液体相と、ポリアリーレンスルフィドを実質的に含まない第 2 の液体相の界面である液面を、

前記第 1 の相の粘度を測定して、検出する液面検出方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアリーレンスルフィドの精製方法及びその精製装置に関する。より詳細には、電気・電子分野、高剛性材料分野で特に有用な、高分子量ポリアリーレンスルフィドの精製方法及びその精製装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリアリーレンスルフィド樹脂、中でも、特にポリフェニレンスルフィド樹脂は、機械的強度、耐熱性等に優れると共に、特に高い剛性を有するエンジニアリング樹脂として知られており、電子・電気機器部品の素材や各種の高剛性材料として有用である。

【0003】

ポリアリーレンスルフィド樹脂の製造には、従来、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の非プロトン性有機溶媒（重合用溶媒）中で、硫化ナトリウム等のアルカリ金属硫化物と、p-ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族化合物とを反応させるという方法が一般に用いられてきた。

【0004】

しかし、この製造方法では、副生する塩化ナトリウムが非プロトン性有機溶媒

に不溶で樹脂中に取り込まれてしまうため、それを洗浄操作で取り除くことが困難であるという問題があった。

また、この製造方法では、生成するポリアリーレンスルフィド樹脂及び副生する塩化ナトリウム等を、高温下で連続的に処理することが極めて困難であるという問題があった。

【 0 0 0 5 】

そこで、これらの問題点を解決するため、特開平 0 7 - 2 0 7 0 2 7 号公報では、非プロトン性有機溶媒中、硫化ナトリウムの代わりに硫化リチウムを用いてポリアリーレンスルフィド樹脂を製造する方法が提案されている。この製造方法では、副生する塩化リチウムが、NMP その他の非プロトン性有機溶媒に可溶であるため、洗浄操作を行うことで、ポリアリーレンスルフィド樹脂中のリチウム濃度を比較的容易に低減することが可能であった。

また、この製造方法では、生成するポリアリーレンスルフィド樹脂を、高温下で連続的に処理することが可能であった。

【 0 0 0 6 】

ただし、この製造方法は、高温下、熔融状態のポリアリーレンスルフィド樹脂及び非プロトン性有機溶媒を含む反応液に洗浄液を加えて洗浄操作を行うため、洗浄後に、熔融状態のポリアリーレンスルフィド樹脂からなるポリマー相と、非プロトン性有機溶媒及び洗浄液を含む溶液相とを分離する工程が必要不可欠である。そして、これらを分離した後は、ポリマー相のみを正確に次工程に移送するか、又は系外に取出すため、ポリマー相の液面を正確に検出する必要がある。

【 0 0 0 7 】

しかし、分離工程において、腐食性液体を、高温・高圧下の状態で処理するため、分離後のポリマー相の液面を検出する機器に、液面の測定に通常用いられるレベル計（ガラスゲージ式レベル計、フロート式レベル計、パージ式液面計、ディスプレイメント式液面計等）を使用することは不可能であった。

【 0 0 0 8 】

そこで、本発明者は、ポリマー相の液面の検出に、静電容量形液面検出器が使用できることを見出し、特開平 0 9 - 3 2 8 5 5 1 号公報に記載した。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、さらに検討を重ねた結果、この静電容量形液面検出器は、絶縁部の材質にセラミックやテフロン（登録商標）材等を使用していたため、これを高温、高圧下の状態で使用したり、溶解性の高いNMP等非プロトン性有機溶媒に接触させたりすると、絶縁部の寿命が短くなることが明らかとなった。

また、この静電容量形検出器は、電圧が急速に変化する箇所を液面として検出するため、溶液中の電解質濃度、例えば、リチウム濃度が変化すると、検出器の指示値が変化してしまうため、ポリマー相の液面を正確に検出することが容易ではなかった。

さらに、この静電容量形液面検出器は、非常に高額であるため、これを用いて液面を検出することは、安価にポリアリーレンスルフィドを製造する場合には必ずしも最適な方法とはいえなかった。

従って、ポリアリーレンスルフィドの製造方法において、過酷な使用環境にも耐えることのできる、高精度の液面検出方法の開発が必要であった。

本発明は、以上の様な課題を鑑みなされたもので、高品質のポリアリーレンスルフィドが安定して得られるポリアリーレンスルフィドの精製方法及びその精製装置を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリアリーレンスルフィド相の粘度等を測定して、ポリアリーレンスルフィド相の液面を検出することにより、上記の課題が解決できることを見出し本発明を完成させた。

【 0 0 1 1 】

本発明の第一の態様によれば、ポリアリーレンスルフィドを洗浄液で洗浄し、ポリアリーレンスルフィドを含むポリマー相と、洗浄液を含む溶液相とに分離し、ポリマー相の粘度又はポリマー相と溶液相との密度差を測定して、ポリマー相の液面を検出し、ポリマー相を取り出すことを含むポリアリーレンスルフィドの精製方法が提供される。

本発明の精製方法では、好ましくは、ポリマー相の粘度を、振動式プロセス粘度計で測定する。また、好ましくは、ポリマー相と溶液相との密度差を、リモートシール形差圧発信器で測定する。

振動式プロセス粘度計又はリモートシール形差圧発信器の接液部の材質は、好ましくは、ステンレススチール、ハステロイ合金、Ti又はTi合金等の耐食性材質である

【0012】

本発明の第二の態様によれば、ポリアリーレンスルフィドを洗浄液で洗浄した後に、ポリアリーレンスルフィドを含むポリマー相と、洗浄液を含む溶液相とに分離する分離槽と、分離槽に設けられた、ポリマー相の粘度又はポリマー相と溶液相との密度差を測定して、ポリマー相の液面を検出する液面検出器とを具備するポリアリーレンスルフィド精製装置が提供される。

【0013】

本発明の第三の態様によれば、アルカリ金属硫化物とハロゲン化芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを製造し、ポリアリーレンスルフィドを洗浄液で洗浄し、ポリアリーレンスルフィドを含むポリマー相と、洗浄液を含む溶液相とに分離し、ポリマー相の粘度又はポリマー相と溶液相との密度差を測定して、ポリマー相の液面を検出し、ポリマー相を取り出すことを含むポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0014】

本発明の第四の態様によれば、ポリアリーレンスルフィドを含む第1の液体相と、ポリアリーレンスルフィドを実質的に含まない第2の液体相の界面である液面を、第1の相の粘度又は第1の相と第2の相との密度差を測定して、検出する液面検出方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、ポリアリーレンスルフィドの製造方法、精製方法及び液面検出方法等について説明する。

本発明では、ポリアリーレンスルフィドを、アルカリ金属硫化物とハロゲン化

芳香族化合物とを反応させて製造する。ここで、アルカリ金属としては、リチウムが特に好ましく、ハロゲンとしては、特に塩素が好ましい。以下、便宜上、ポリアリーレンスルフィドを、硫化リチウムと塩化芳香族化合物とから製造するものとして説明するが、以下の説明は、他のアルカリ金属及びハロゲンにも適用できる。

本発明のポリアリーレンスルフィドの製造方法は、例えば、特願2001-397493号に記載されているように、以下の(1)～(3)の工程を含む。

(1) 非プロトン性有機溶媒中で、硫化リチウムと塩化芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを重合する工程(重合工程)

(2) ポリアリーレンスルフィドを洗浄液で洗浄し、ポリアリーレンスルフィドを含むポリマー相と、洗浄液を含む溶液相とに分離する工程(洗浄及び分離工程)

(3) ポリマー相の粘度、又はポリマー相と溶液相との密度差を測定して、ポリマー相の液面を検出し、ポリマー相を取り出す工程(検出及び取出工程)

【0016】

(1) 重合工程

重合工程は、好ましくは、以下の(a)～(c)の工程を含む。

【0017】

(a) 非プロトン性有機溶媒と、水酸化リチウム(LiOH)又はN-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)とが存在する系に、液状又は気体状の硫黄化合物を投入する工程

(i) 非プロトン性有機溶媒

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、非プロトン性の極性有機化合物(例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物等)を、単独溶媒として、又は、混合溶媒として、好適に使用することができる。

【0018】

これらの非プロトン性の極性有機化合物のうち、アミド化合物としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-

ジメチルアセトアミド、N，N－ジエチルアセトアミド、N，N－ジプロピルアセトアミド、N，N－ジメチル安息香酸アミド等を挙げることができる。

【0019】

また、ラクタム化合物としては、例えば、カプロラクタム、N－メチルカプロラクタム、N－エチルカプロラクタム、N－イソプロピルカプロラクタム、N－イソブチルカプロラクタム、N－ノルマルプロピルカプロラクタム、N－ノルマルブチルカプロラクタム、N－シクロヘキシルカプロラクタム等のN－アルキルカプロラクタム類、N－メチル－2－ピロリドン（NMP）、N－エチル－2－ピロリドン、N－イソプロピル－2－ピロリドン、N－イソブチル－2－ピロリドン、N－ノルマルプロピル－2－ピロリドン、N－ノルマルブチル－2－ピロリドン、N－シクロヘキシル－2－ピロリドン、N－メチル－3－メチル2－ピロリドン、N－エチル－3－メチル－2－ピロリドン、N－メチル－3，4，5－トリメチル－2－ピロリドン、N－メチル－2－ピペリドン、N－エチル－2－ピペリドン、N－イソプロピル－2－ピペリドン、N－メチル－6－メチル－2－ピペリドン、N－メチル－3－エチル－2－ピペリドン等を挙げることができる。

【0020】

また、尿素化合物としては、例えば、テトラメチル尿素、N，N’－ジメチルエチレン尿素、N，N’－ジメチルプロピレン尿素等を挙げることができる。

【0021】

また、有機硫黄化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1－メチル－1－オキソスルホラン、1－エチル－1－オキソスルホラン、1－フェニル－1－オキソスルホラン等を、また、前記環式有機リン化合物としては、例えば、1－メチル－1－オキソホスホラン、1－ノルマルプロピル－1－オキソホスホラン、1－フェニル－1－オキソホスホラン等を挙げることができる。

【0022】

これら各種の非プロトン性極性有機化合物は、それぞれ一種単独で、又は二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない他の溶媒成分と混合して

、非プロトン性有機溶媒として使用することができる。

【0023】

これら各種非プロトン性有機溶媒の中でも、好ましくは、N-アルキルカプロラクタム及びN-アルキルピロリドンであり、特に好ましくは、N-メチル-2-ピロリドンである。

【0024】

(ii) LiOH又はLMABの存在する系の調製

非プロトン性有機溶媒と、水酸化リチウム (LiOH) 又はN-メチルアミノ酪酸リチウム (LMAB) とが存在する系とは、塩化リチウム (LiCl) と、非プロトン性有機溶媒とが存在する場、又は塩化リチウムと、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) と、非プロトン性有機溶媒及び水とが存在する場に、水酸化ナトリウム (NaOH) 等を投入することによって得られる系を意味する。以下、これらの調製方法を具体的に示す。

【0025】

LiOHの存在する系の調製では、反応液中にLiClとして存在しているLiイオンを回収するため、系内にリチウム以外のアルカリ金属の水酸化物やアルカリ土類金属の水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム等を投入する。中でも水酸化ナトリウムが好ましい。

【0026】

LMABの存在する系の調製は、塩化リチウムと、N-メチル-2-ピロリドンと、リチウムを除く（非リチウム系の）アルカリ金属水酸化物とを反応させ、非リチウム系のアルカリ金属水酸化物を水溶液として供給して行うので、この反応は前記非プロトン性有機溶媒と水との混合溶媒系中で実施する。

【0027】

この非リチウム系のアルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム又はこれらの一種又は二種以上の混合物を挙げることができる。これらの中でも、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましく、特に、水酸化ナトリウムが好ましい。尚、これら水酸化ナトリウム等の非リチウム系のアルカリ金属水酸化物は、純粋なものに限らず、通

常の工業用のものでも好適に使用することができる。

【 0 0 2 8 】

尚、本発明では、 LiOH 又は LMAB を上記のように調製せずに、 LiOH 及び LMAB そのものを用いて、 LiOH 又は LMAB の存在する系を調整してもよい。

【 0 0 2 9 】

(iii) 液状又は気体状の硫黄化合物の投入

本発明に用いられる液状又は気体状の硫黄化合物としては、特に制限はないが、硫化水素を好適に用いることができる。

【 0 0 3 0 】

このように液状又は気体状の硫黄化合物を投入することにより、系内に固体状で存在していた水酸化リチウムは系内の液体部分に溶解し、非水酸化リチウム固体状物のみが系内に固体状で残留する。

【 0 0 3 1 】

次に、固体状で残留した非水酸化リチウム固体状物、例えば、アルカリ金属塩化物又はアルカリ土類金属塩化物を分離してもよい。この場合、例えば、ガラス製フィルターG4を用いた濾過や遠心分離等の公知の方法を用いることができる。

【 0 0 3 2 】

(b) 得られた反応物から脱水する工程

吸収した硫化水素と等モルの水が発生するが、高分子量のポリアリーレンスルフィドを製造するためには可能な限り脱水することが好ましい。

本発明に用いられる脱水操作としては特に制限はないが、例えば、加熱操作や蒸留操作を挙げることができる。

加熱温度は、 NMP -水の気液平衡関係により決定されるが、通常、 130°C ～ 205°C が好ましい。窒素(N_2)を同時に吹き込むことにより 130°C 以下でも可能である。さらに減圧下で行なえばもっと温度を下げることもできる。

脱水の時期は塩化芳香族化合物を投入する前ならいつでもよい。硫化水素の吹込みと同時にを行うと、単位操作に要する機器を減少させることができる等の点で

好ましい。

【0033】

(c) 硫黄分の調整後、塩化芳香族化合物を投入し、重縮合させる工程

この工程では、まず、上述の工程で得られた反応液から脱硫黄操作、例えば脱硫化水素操作によって硫黄分を調整する。すなわち、後述する塩化芳香族化合物の反応を行わせるためには、系内に存在する硫黄／リチウム比を $1/2$ （S原子／Li原子モル比）以下にすることが好ましく、 $1/2$ にコントロールすることがさらに好ましい。 $1/2$ より大きい場合、反応が進行しにくいため、ポリアリーレンスルフィドの生成が困難となる。硫黄／リチウム比をコントロールする方法としては特に制限はないが、例えば、アルカリ金属塩化物又はアルカリ土類金属塩化物を分離するために吹き込んだ硫黄化合物、例えば、硫化水素を、アルカリ金属塩化物又はアルカリ土類金属塩化物の分離後、系内の液体部分に窒素バブリング等を施して除去することにより、系内に存在する硫黄の合計量を調節することができる。この場合、加温してもよい。また、水酸化リチウムやN-メチルアミノ酪酸リチウム（LMAB）等のリチウム塩を系内に加えることによりコントロールしてもよい。

【0034】

次に、系内に塩化芳香族化合物を投入して、反応させることによりポリアリーレンスルフィドを製造する。

【0035】

本発明に用いられる塩化芳香族化合物としては、特に制限はないが、例えば、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン等のジクロロベンゼン類；2, 3-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、3, 4-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロキシレン、1-エチル-2, 5-ジクロロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチル-3, 6-ジクロロベンゼン、1-ノルマルヘキシル-2, 5-ジクロロベンゼン、1-シクロヘキシル-2, 5-ジクロロハロベンゼン等のアルキル置換ジクロロベンゼン類又はシクロアルキル置換ジクロロベンゼン類；1-フェニル-2, 5-ジクロロベンゼン、1-ベンジル-2, 5-ジクロロベンゼン、1-p-トルイル-2, 5-ジクロロ

ベンゼン等のアリール置換ジクロロベンゼン類；4，4'-ジクロロビフェニル等のジクロロビフェニル類；1，4-ジクロロナフタレン、1，6-ジクロロナフタレン、2，6-ジクロロナフタレン等のジクロロナフタレン類等を挙げることができる。これらの中でも、好ましいのはジクロロベンゼン類である。

【0036】

尚、重合工程では、工程（a）～（c）により硫化リチウムを生成させずに、硫化リチウムそのものを用いることもできる。その場合、上記工程（a）及び（b）並びに工程（c）の硫黄分の調整は省略することができる。

【0037】

本発明では、反応が容易に進行して、高分子量のポリアリーレンスルフィド樹脂を効率的に得られる点から、重合工程では、好ましくは、連続重合法でポリアリーレンスルフィド樹脂を製造する。このとき、連続重合に先立って、ポリアリーレンスルフィド樹脂のプレポリマーを合成し、このプレポリマーを用いて連続重合を行ってもよい。

【0038】

（2）洗浄及び分離工程

洗浄及び分離工程では、まず、重合工程で得られた溶融状態のポリアリーレンスルフィド及び非プロトン性有機溶媒を含む反応液に、 NH_4Cl 、 HCl 等の反応停止剤を加えて重合反応を停止させた後、 H_2O ／ NMP 混合液等の洗浄液を加えてポリアリーレンスルフィドを洗浄する。洗浄操作を行うことにより、副生した塩化リチウムが除去されるため、生成したポリアリーレンスルフィド中のリチウム濃度を低減することができる。尚、洗浄工程では、洗浄液に反応停止剤を添加したものをを用いて、重合反応の停止とポリアリーレンスルフィドの洗浄を同時に行ってもよい。

【0039】

ポリアリーレンスルフィドを洗浄した後は、ポリアリーレンスルフィドからなるポリマー相と、非プロトン性有機溶媒及び洗浄液を含む溶液相とに分離する。このとき、下相側に存在するポリマー相は、溶融状態の高分子量ポリアリーレンスルフィドから構成されている。また、上相側に存在する溶液相には、塩化リチ

ウム、ポリアリーレンスルフィドオリゴマーその他の副生物等が含まれている。

【0040】

(3) 検出及び取出工程

検出及び取出工程では、洗浄及び分離工程で分離したポリマー相の粘度、又はポリマー相と溶液相との密度差を測定することにより、ポリマー相の液面を検出する。

【0041】

ポリマー相の粘度は、例えば、振動式プロセス粘度計で測定できる。振動式プロセス粘度計を用いる場合には、ポリマー相及び溶液相の粘度を予め測定しておき、粘度計が、ポリマー相に浸ったときにポリマー相の粘度を示し、溶液相に浸ったときに溶液相の粘度を示すことを利用して、ポリマー相の液面を検出する。振動式プロセス粘度計としては、例えば、英国Hydramotion社製振動式プロセス粘度計XL/7-150 HT3等が挙げられる。

【0042】

ポリマー相と溶液相との密度差は、例えば、リモートシール形差圧検出器で測定できる。リモートシール形差圧検出器を用いる場合には、ポリマー相及び溶液相の密度を予め測定しておき、溶液相のみの場合の差圧を0%、ポリマー相のみの場合の差圧を100%に設定して、ポリマー相が溜まったときにレベル指示が出ることを利用してポリマー相の液面を検出する。リモートシール形差圧検出器としては、例えば、山武産業システム社製リモートシール形差圧発信機器JTEシリーズ等が挙げられる。

【0043】

これら振動式プロセス粘度計及びリモートシール形差圧検出器の材質は、その接液部が、ハロゲン化リチウム等に対する耐食性を有する材質、即ち、ハロゲン化リチウム等を含む反応液に接してもポリアリーレンスルフィド中に実質的に溶け出さない材質であれば特に制限されないが、好ましくは、SUS316L、SCS14、SUS329J4L等のステンレススチール、ハステロイ合金、Ti及びTi合金であり、より好ましくはハステロイ合金、Ti及びTi合金である。接液部の材質は、粘度計又は検出器の他の部分、さらには、塔槽、配管、制御

弁等と異なってもかまわない。

【 0 0 4 4 】

本発明では、洗浄及び分離工程で分離したポリマー相の液面を正確に検出することが重要である。ポリマー相の液面が高くなると、分離するポリマー量が多くなり、ポリマーの滞留時間が増加する。その結果、ポリマーが高温下に曝される時間が長くなり、分子量低下等の劣化が発生する。一方、ポリマー相の液面がなくなると、ポリマー相の洗浄効率が低下し、副生した塩化リチウムがポリマー中に混入してしまい、製品に悪影響を与える。従って、ポリマー相の液面を検出するときには、ポリマー相の液面を低くすることが、高品質のポリアリーレンスルフィドを安定して製造する上で好ましい。

【 0 0 4 5 】

また、ポリアリーレンスルフィドは、酸素の影響を完全に無くした状態であっても、長時間の熱履歴を受けると、着色や劣化物を生じることが分かっている。従って、ポリマー相の液面を正確に検出することは、高品質のポリアリーレンスルフィドが求められる用途、例えば、電気・電子精密分野等の用途においては特に重要である。

【 0 0 4 6 】

本発明では、ポリマー相の液面を、上記の振動式プロセス粘度計又はリモートシール形差圧検出器を用いる方法で検出し、特に接液部が耐腐食性物質から構成されているので、溶解性の高いNMP等の非プロトン性有機溶媒中、高温、高压下の状態で分離操作を行っても、ポリマー相の液面を、長期間、正確に検出することができる。

また、本発明では、ポリマー相の液面を、上記の振動式プロセス粘度計又はリモートシール形差圧検出器で正確に検出できるため、ポリマー相の液面を低く運転することが可能となる。この結果、ポリマー相の滞留時間を最短に制御すること、ポリマー相が高温に曝される時間を最短にすること、ポリマーの分解等を少なくすることが可能となるため、ポリマー品質の向上が図れる。

さらに、本発明では、ポリマー相の液面が正確に検出できるため、圧力変動等の外乱に伴う液面変動を最小限に抑えることが可能となる。この結果、運転の

安定化に伴い、ポリマー品質の安定化が達成できる。

【0047】

本発明では、好ましくは、洗浄工程、分離工程及び検出工程を3～4段繰り返した後ポリアリーレンスルフィドを取り出す。このような工程を繰り返すことにより、高品質のポリアリーレンスルフィド、例えば、リチウム濃度が20ppm以下のポリアリーレンスルフィドを得ることができる。しかしながら、本発明はバッチ法にも適用できる。

尚、本発明の精製方法又は精製装置は、上記のポリアリーレンスルフィドの製造方法に限定されず、製造方法の過程において、ポリアリーレンスルフィドを洗浄して精製する工程を含む全てのポリアリーレンスルフィドの製造方法に適用できる。また、本発明の液面検出方法も、上記のポリアリーレンスルフィドの製造方法に限定されず、ポリアリーレンスルフィドを含む液体相と、ポリアリーレンスルフィドを実質的に含まない液体相の界面を検出する方法に適用できる。

【0048】

〔実施形態1〕

以下、図面を参照して、本発明の一実施形態について説明する。

図1は、本発明のポリアリーレンスルフィド製造装置の一実施形態を示す模式図であり、図2は、振動式プロセス粘度計を示す模式図であり、図3は、リモートシール形差圧発信器を示す模式図である。尚、図2及び3において、図1と同様の部材には図1と同じ参照番号を付しその説明を省略する。

【0049】

図1において、1は反応槽、2は移送プロセスの配管、3は静置分離槽、4はミキサー、5は制御弁を示す。

反応槽1及び静置分離槽3は、移送プロセスの配管2を介して接続されている。静置分離槽3は、連続して3段設けられており、これらは配管2を介して接続されている。配管2の途中にはミキサー4が設置されている。また、各静置分離槽3には、ポリマー相の液面を検出するために、図2に示す振動式プロセス粘度計7（図示せず）又は図3に示すリモートシール形差圧発信器6が設置されている。制御弁5は、静置分離槽3の塔頂からの反応液と洗浄液の混合液を抜き出す

ラインに設置されており、液面検出計（振動式プロセス粘度計 5 又はリモートシール形差圧発信器 6）の出力信号と接続して、静置分離槽 3 のポリマー液面を制御している。

【 0 0 5 0 】

図 2 において、7 は振動式プロセス粘度計、8 はポリマー相、9 は溶液相、10 はポリマー相 8 の液面、11 は振動式プロセス粘度計 7 の接液部、12 は振動式プロセス粘度計 7 のフランジを示す。

振動式プロセス粘度計 7 は、静置分離槽 3 に 2 つ設置されており、その接液部 11 がポリマー相 8 及び／又は溶液相 9 と接触している。接液部 11 は耐食性材料で形成されている。

ここで、振動式プロセス粘度計 7 の接液部 11 は、フランジ 12 までの反応液／洗浄液と接する部分である。

尚、この図では、振動式プロセス粘度計 7 は静置分離槽 3 に 2 つ設置されているが、少なくとも 1 つ設置されていればよい。ただし、複数設置した方が液面 10 の位置がより限定できるので好ましい。

【 0 0 5 1 】

図 3 において、6 はリモートシール形差圧発信器、8 はポリマー相、9 は溶液相、10 はポリマー相 8 の液面、13 はリモートシール形差圧発信器の接液部、14 はリモートシール形差圧発信器 6 のフランジを示す。

接液部 13 は耐食性材料で形成されている。

ここで、リモートシール形差圧発信器 6 の接液部 13 は、ダイヤフラムを含みフランジ 14 までの反応液／洗浄液と接する部分である。

リモートシール形差圧発信器 6 は、その両端が静置分離層 3 にそれぞれ設置されており、その一端の接液部 13 がポリマー相 8 と接触し、もう一端の接液部 13 が溶液相 9 と接触している。

【 0 0 5 2 】

次に動作について説明する。

反応槽 1 において、非プロトン性有機溶媒中で、硫化リチウムとハロゲン化芳香族化合物とを反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する。

ポリアリーレンスルフィド、非プロトン性有機溶媒、ハロゲン化リチウム等を含む反応液は、1 段 C S T R（連続攪拌槽型反応器）からなる反応槽 1 から配管 2 を介して連続的に排出された後、反応槽 1 の出口で注入される反応停止剤、洗浄液とともにミキサー 4 で混合され、第 1 静置分離槽 3 に移送される。この洗浄により、ポリアリーレンスルフィドに含まれるハロゲン化リチウムが洗浄液に溶出する。

【 0 0 5 3 】

第 1 静置分離槽 3 では、反応液及び洗浄液が、ポリアリーレンスルフィドからなるポリマー相 8 と、非プロトン性有機溶媒及び洗浄液を含む溶液相 9 とに、密度差を利用して静置分離される。即ち、図 2 及び図 3 に示されるように、反応液と洗浄液が混合した状態で配管 2 から静置分離槽 3 に流入してくると、密度の大きいポリマー相 8 は静置分離槽 3 の下側に、密度の小さい溶液相 9 は静置分離槽 3 の上側に、静置分離する。制御弁 5 が静置分離槽 3 に設置されている液面検出計 6 又は 7 の出力信号を受けて、静置分離槽 3 におけるポリマー相 8 の液面 1 0 を制御している。

【 0 0 5 4 】

ポリマー相 8 の液面 1 0 の位置が上昇した場合、設置されている液面検出器 6 又は 7 がポリマー相 8 の液面 1 0 を検出する。検出された信号が目標値より上昇傾向になった場合、制御弁 5 を閉方向に作動させる。すると、反応槽 1 からの反応液の静置分離槽 3 への流入量が制限されるため、結果としてポリマー液の流入も少なくなり、ポリマー相 8 の液面 1 0 は低下する。

逆に、ポリマー相 8 の液面 1 0 の位置が下降した場合、検出された信号は、目標値より低下傾向となるため、制御弁 5 が開方向に作動する。すると、反応槽 1 からの反応液の静置分離槽 3 への流入量が増加し、結果としてポリマー液の流入も増し、ポリマー相 8 の液面 1 0 は上昇する。この繰り返しで、結果として、目標液面位置にポリマー相 8 の液面 1 0 を一定に安定して制御することができる。

【 0 0 5 5 】

本実施形態では、液面検出計として、振動式プロセス粘度計 7 又はリモートシール形差圧発信器 6 を使用している。振動式プロセス粘度計 7 では、粘度が、ポ

リマー相 8 から溶液相 9 に変わるところをポリマー相 8 の液面 1 0 として検出する。また、リモートシール形差圧発信器 6 では、ポリマー相 8 と溶液相 9 の密度差によりポリマー相 8 の液面 1 0 として 0 ～ 1 0 0 % の範囲で検出でき、所望の位置に液面を制御することができる。

このようにして、第 1 静置分離層 3 において、ポリマー相 8 の液面 1 0 を正確に検出できる。

【 0 0 5 6 】

第 1 静置分離層 3 で静置分離されたポリマー相 8 は、第 1 静置分離層 3 の下方から取り出され、必要により、再度、洗浄液とともに配管 2 を介して第 2 静置分離槽 3 に移送される。第 2 静置分離槽 3 では、第 1 静置分離層 3 と同様の操作が行われ、ポリマー相 8 の液面 1 0 を正確に検出できる。第 2 静置分離層 3 で静置分離されたポリマー相 8 は、さらに、第 3 静置分離槽 3 に移送され、第 1 静置分離層 3 と同様の操作により、ポリマー相 8 の液面 1 0 を正確に検出できる。

本実施形態では、接液部が耐腐食性物質から構成されている振動式プロセス粘度計 7 又はリモートシール形差圧検出器 6 を用いているので、溶解性の高い NMP 等の非プロトン性有機溶媒中、高温、高圧下の状態で分離操作を行っても、ポリマー相 8 の液面 1 0 を、長期間、正確に検出することができる。

ポリマー相 8 の液面 1 0 を正確に検出できるので、ポリマー相 8 の液面 1 0 を低く運転でき、ポリマー相 8 の滞留時間を最短に制御すること、ポリマー相 8 が高温に曝される時間を最短にすること、ポリマーの分解等を少なくすることが可能となるため、ポリマー品質の向上が図れる。

さらに、圧力変動等の外乱に伴う液面変動を最小限に抑えることが可能となるため、運転が安定化して、ポリマー品質の安定化が達成できる。

【 0 0 5 7 】

尚、この実施形態では、振動式プロセス粘度計 7 又はリモートシール形差圧発信器 6 の接液部だけでなく、これら液面検出計を取り付けるための静置分離層 3 の管、さらに、塔槽、配管 2、制御弁 5 等の接液部も耐食性材質で形成されている。

【 0 0 5 8 】

さらに、この実施形態では、ポリアリーレンスルフィドを移送する配管 2 及び静置分離槽 3 は、高温に保持しておくために、好ましくは、ジャケット構造を設ける。例えば、配管 2 の場合、内径 $1/2 B$ 、外径 $1 \cdot 1/2 B$ の二重管等を用いる。また、溶液相 9 側には低分子量ポリアリーレンスルフィド、即ち、ポリアリーレンスルフィドオリゴマーがわずかに含まれているため、配管構造は二重管等を用いる方が好ましいが、二重管構造を用いなくても運転できる。

【0059】

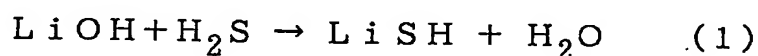
【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されない。

実施例 1

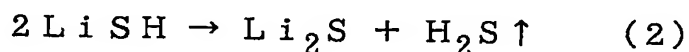
ポリアリーレンスルフィドの合成

攪拌翼のついた原料合成槽 (1 m^3) に、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 554 kg 、及び水酸化リチウム ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 100 kg を仕込み、昇温し 140°C に保ち、原料 LiOH 中に含まれる水を回分蒸留し、除去した。この操作終了後、 130°C に保ったまま、気体状の硫化水素 (H_2S) を 65 Nm^3 吹き込んだ。この操作により水硫化リチウム (LiSH) を下記 (1) 式により合成した。



【0060】

その後、硫化水素の吹き込みを停止し、再び合成槽を 205°C まで昇温した。昇温に伴い、硫化水素を吹き込んだ際に副生する水を回分蒸留により除去すると共に、下記 (2) 式の反応を進行させ、硫化リチウム (Li_2S) を合成した。



【0061】

上記 (2) 式の反応終了後、パラジクロロベンゼン (PDCB) 161 kg (1.05 kmol) を投入し、さらに純水 5.3 kg を投入し、 $210^\circ\text{C} \times 3$ 時間のプレ縮合操作を実施した後、合成槽を 90°C まで冷却した。その後、PDCB 15.1 kg 及び NMP 88 kg を追加して原料プレポリマーを調合した。

【0062】

上記操作で調合した原料プレポリマーを用いて重合反応（260℃）を行い、ポリアリーレンスルフィドを合成した。このとき、原料プレポリマーのチャージ量は15.0 kg/hrとした。

【0063】

反応槽から排出される反応液を第1静置分離槽（260℃）に導き、反応液とポリアリーレンスルフィド相を静置分離した。このとき、反応槽の出口では、反応停止剤の NH_4Cl 及び、ポリアリーレンスルフィド相中に含まれる塩化リチウムを洗浄除去する目的で、洗浄液（ H_2O /NMP混合液）を注入した。静置分離槽の底部より抜き出した高分子量ポリアリーレンスルフィド相にも洗浄液を注入し、再度洗浄液と接触混合し、第2静置分離槽で静置分離した。このポリアリーレンスルフィドの洗浄操作を3段繰り返し、洗浄を終了したポリアリーレンスルフィド相を脱揮機能付押出機に導き、揮発性溶媒（主にNMP）を除去した後、水冷してペレタイジングを行い製品を得た。製品の生産量は、約2 kg/hrであった。

【0064】

この際、3段の静置分離槽には、接液部の材質がハステロイ合金の振動式プロセス粘度計（Hydramotion社製、XL/7-150HT3）を設置した。得られたポリアリーレンスルフィドを、 α -クロルナフタレンに0.4 g/dlの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウベローデ粘度計を使用して粘度測定を行った。その結果、原料のケミカル比等を調整することにより、 $\eta_{inh} = 0.15 \sim 0.28$ の範囲で製造できる条件を見出した。

【0065】

また、反応槽の出口においてポリマーのサンプリングを実施し、それと同時刻に、洗浄系の一段目、二段目及び三段目の各静置分離槽の出口及び押出機においてポリマーのサンプリングを同様に実施して、各箇所におけるポリマーの分子量（粘度）を上記の方法で測定した。また、各箇所におけるポリマーの粘度を上記の方法で測定した。その結果、得られたポリマーは、いずれの箇所においても分子量の低下は起きておらず、安定した運転が行われていることを確認できた。結

果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

また、ポリマー中の Li 濃度を、ICP-AES 装置（誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置）を用いて分析した。その結果、洗浄系条件を適正条件にすることにより、Li 濃度を 20 ppm 以下に制御できる運転条件を見出せた。

また、ポリマー相の液面制御を振動式プロセス粘度計を用いて自動制御することにより、この製造装置では、運転員の操作を要する必要がほとんど無く、安定した自動運転が実施できることが分かった。

【 0 0 6 7 】

実施例 2

実施例 1 において、振動式プロセス粘度計の代わりに、接液部の材質が Hastelloy 合金のリモートシール型差圧発信器（山武産業システム社製、JTE-929A）を静置分離槽に設置した以外は、実施例 1 と同様にしてポリアリーレンスルフィドを合成し、粘度及び分子量を測定した。結果を表 1 に示す。

本実施例で得られたポリアリーレンスルフィドの粘度及び分子量は、いずれの箇所においても同様の値を示しており、製造装置の長期連続安定運転性を確認できた。

【 0 0 6 8 】

比較例 1

実施例 1 において、振動式プロセス粘度計の代わりに、特開平 09-328551 号公報に記載した静電容量形液面検出器を静置分離槽に設置した以外は、実施例 1 と同様にしてポリアリーレンスルフィドを合成し、粘度及び分子量を測定した。結果を表 1 に示す。

本比較例では、反応槽出口におけるポリマー分子量を同一に造り込んでも、洗浄系各静置分離槽で分子量の低下を引き起こしてしまった。これは各静置分離槽での液面検出が不安定で、ポリマーレベルを正確に検出することが困難なため、ポリマー液面を高めにして運転した結果である。本比較例では、ポリマー滞留時間の長い各静置分離槽で分子量の低下が確認された。

一方、ポリマー液面を低めに運転した場合、ポリマーの劣化は抑えることがで

きたが、洗浄液面が安定しないため、押出機出口におけるポリマー中の残存 $L i$ 量は 200～500 ppm と大幅に上昇し、製品品質の悪化を招いた。

【0069】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
η_{inh} (dl/g)	反応槽出口	0.242	0.245	0.245
	1 段目静置槽出口	0.240	0.243	0.220
	2 段目静置槽出口	0.241	0.244	0.215
	3 段目静置槽出口	0.243	0.245	0.180
	押出機	0.241	0.242	0.175

【0070】

【発明の効果】

本発明によれば、高品質のポリアリーレンスルフィドが安定して得られるポリアリーレンスルフィドの精製方法及びその精製装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ポリアリーレンスルフィド製造装置の一実施形態を示す模式図である。

【図 2】

振動式プロセス粘度計を示す模式図である。

【図 3】

リモートシール形差圧発信器を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 配管
- 3 静置分離槽
- 4 ミキサー
- 5 制御弁
- 6 リモートシール形差圧発信器
- 7 振動式プロセス粘度計

8 ポリマー相

9 溶液相

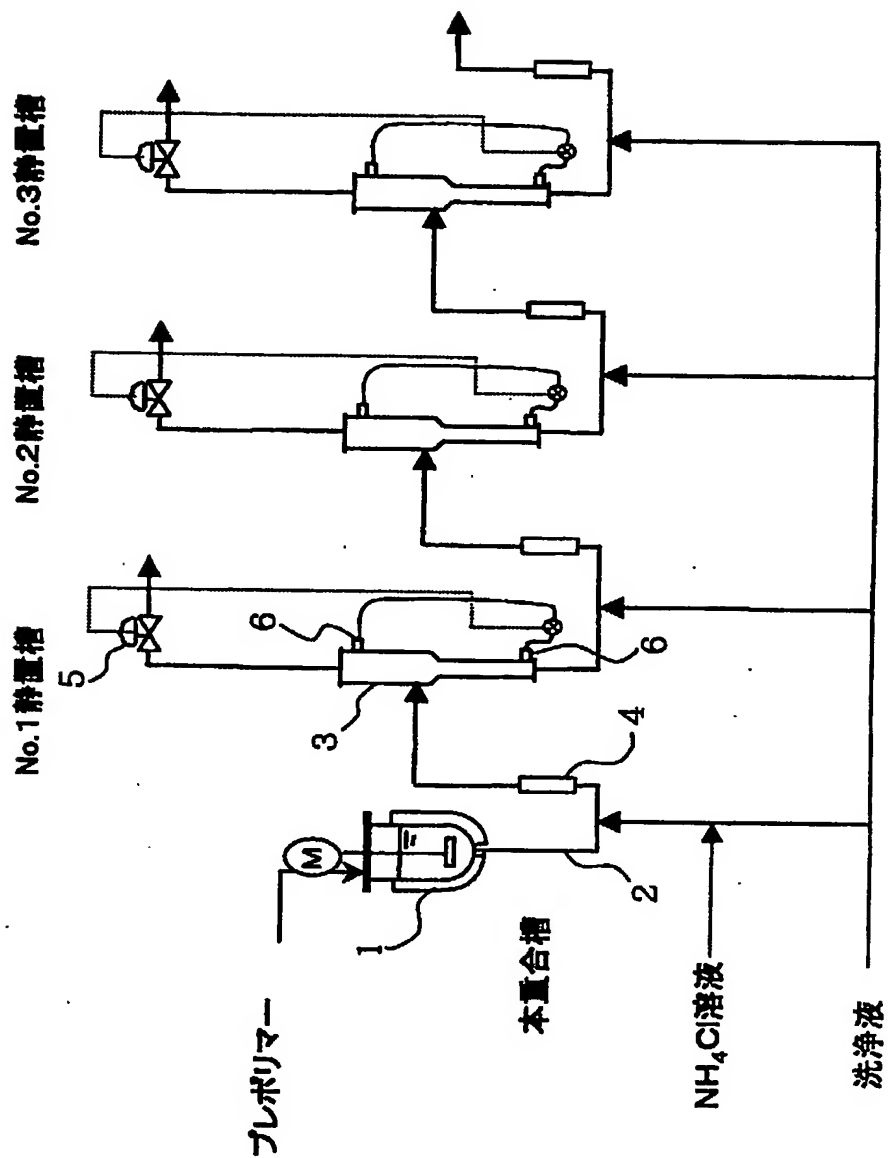
1 0 ポリマー相の液面

1 1, 1 3 接液部

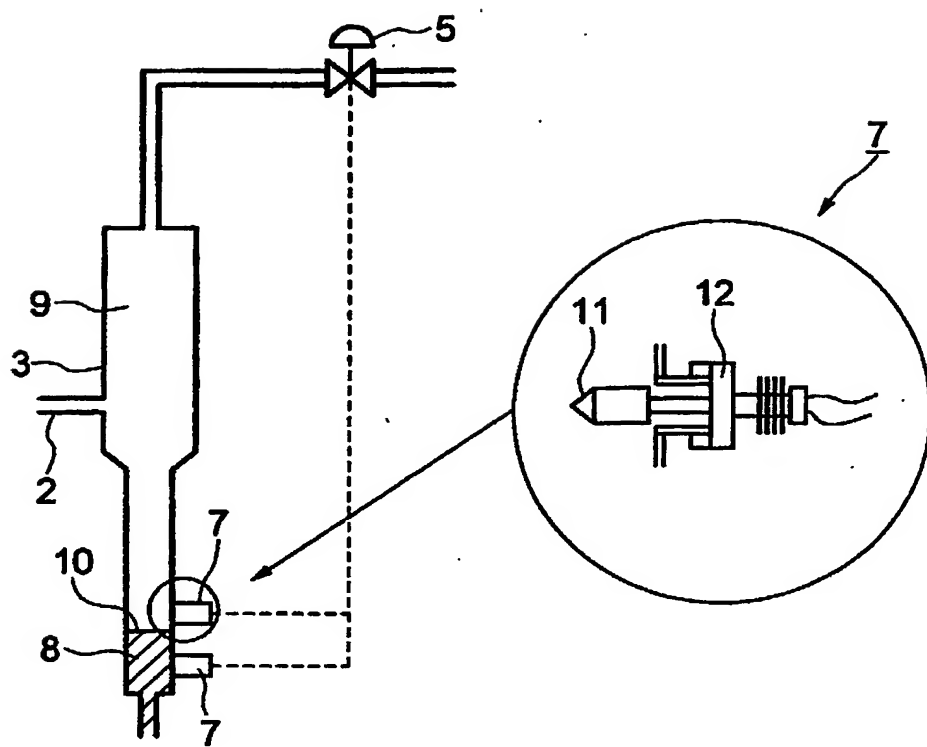
1 2, 1 4 フランジ

【書類名】 図面

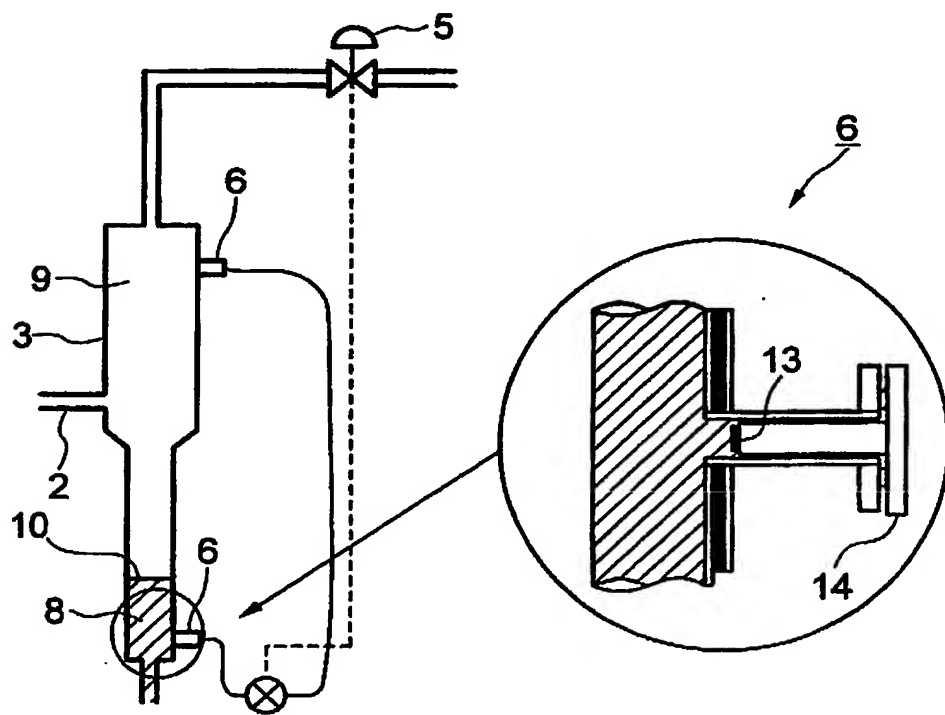
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高品質のポリアリーレンスルフィドが安定して得られるポリアリーレンスルフィドの精製方法及びその精製装置を提供する。

【解決手段】 ポリアリーレンスルフィドを洗浄液で洗浄し、ポリアリーレンスルフィドを含むポリマー相 8 と、洗浄液を含む溶液相 9 とに分離し、ポリマー相 8 の粘度又はポリマー相 8 と溶液相 9 との密度差を測定して、ポリマー相 8 の液面 1 0 を検出し、ポリマー相 8 を取り出すことを含むポリアリーレンスルフィドの精製方法。ポリマー相 8 の粘度又はポリマー相 8 と溶液相 9 との密度差は、それぞれ、接液部 1 1 がステンレススチール、ハステロイ合金、Ti 又は Ti 合金で構成された振動式プロセス粘度計 7 又はリモートシール形差圧発信器で測定するので、正確にポリマー相 8 の液面 1 0 を検出できる。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日	2000年 6月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名	出光石油化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.